

MnPd 合金相变, 弹性和热力学性质的第一性原理研究*

张炜¹⁾ 陈文周²⁾ 王俊斐²⁾ 张小东²⁾ 姜振益^{2)†}

1) (西安邮电大学理学院, 西安 710121)

2) (西北大学现代物理研究所, 西安 710069)

(2012年6月8日收到; 2012年7月6日收到修改稿)

运用基于密度泛函理论第一性原理方法研究了 MnPd 从立方顺磁到四方反铁磁的相变以及其弹性性质和热力学性质等. 结果表明: MnPd 合金顺磁立方 $B2$ 结构在施加了四方应变后, 结构不稳定, 会发生结构相变形成四方顺磁结构. 四方顺磁相弹性稳定, 然而在考虑了磁性后, 反铁磁四方相比四方顺磁相能量更低, 而且弹性和动力学都稳定, 说明反铁磁四方相是 MnPd 的低温结构. 从而得出 MnPd 合金的相变路径为两步: 先发生结构相变从顺磁 $B2$ 立方结构转变为顺磁四方相, 再由磁性诱发相变形成反铁磁四方结构. 通过准谐近似得到了摩尔比热容, 德拜温度等热力学性质.

关键词: 弹性, 热力学性质, 密度泛函理论

PACS: 62.20.D-, 74.25.Bt, 71.15.Mb

1 引言

MnPd 是磁性合金材料^[1-5]的一种, 具有丰富的物理特性和磁性形状记忆效应, 半金属性质, 巨磁阻, 磁致伸缩, 超顺磁, 马氏体相变, 蕴藏着多种应用功能, 使其在新型材料开发中极具潜在的应用价值, 是目前凝聚态物理和材料科学领域探索和开发新型功能材料的热点材料体系之一. 研究表明^[6-10], 在温度高于 $920\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, MnPd 的晶体结构为立方顺磁 $B2$ 结构, 温度小于 $920\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 它会发生结构相变从立方顺磁结构转变为四方顺磁结构, 当降温到 $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下时, MnPd 晶体结构又会形成反铁磁四方结构. 尽管实验上对 MnPd 合金材料作了大量研究^[6-10], 但都过于宏观表象, 没有针对各个相的相变机理进行研究. 弹性性质和材料的比热, 热膨胀, 德拜温度和熔点息息相关, 弹性行为在理

解晶体结构稳定性时具有重要的作用^[11], 据我们所知, 不管是实验还是理论都没有关于 MnPd 材料弹性常数的报道. 本文采用第一性原理的方法, 在原子微观尺度上, 从弹性稳定性角度出发, 理论计算了 MnPd 各个相的弹性常数, 为实验验证提供了参考价值, 并因此而从微观尺度上揭示了其各个相的相变机理, 为更好地提高它的应用价值提供了理论依据.

2 计算方法和模型

本文计算采用了基于密度泛函理论平面波赝势方法的 VASP^[12,13] 软件包, 交换和关联函数采用的是 Perdew, Burke 和 Ernzerhof 提出的基于 GGA 的函数^[14], 价电子和芯态电子的相互作用采用投影缀加平面波 (PAW) 方法来描述^[15]. 所使用的离子的电子组态为 Mn:3p4s3d 和 Pd:4p5s4d. 考虑到

* 国家自然科学基金 (批准号: 10647008, 50971099)、高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20096101110017) 和陕西省自然科学基金基础研究计划重点项目 (批准号: 2010JZ002) 资助的课题.

† E-mail: jiangzy@nwu.edu.cn; jiang_zhenyi@hotmail.com

计算弹性常数, 需要很高的计算精度. 在保证体系总能量收敛到 1 meV/atom, 每个原子的剩余力小于 10^{-3} eV/Å 的情况下, 平面波截断能取 500 eV, 布里渊区内 k 点积分在 Monkhorst-pack 网络^[16] 上进行, 采用 $30 \times 30 \times 30$ 的网络.

MnPd 顺磁相为体心立方结构, 空间群 $Pm-3m$, Mn 原子占据 (0, 0, 0) 位, Pd 原子占据 (0.5, 0.5, 0.5) 位. 对于顺磁结构来说, 单个原子磁矩很小, 磁性间的作用很弱, 对结构的影响不大, 因此, 我们把顺磁当作没有磁性来处理. 四方反铁磁 $L1_0$ 相, 空间群为 $P4/mmm$, 其晶体结构如图 1 所示.

线性关系. 晶体的弹性常数就是描述这种二次线性关系, 即二次线性项的系数. 我们可以通过对平衡晶格结构施加微小应变来计算其能量的改变量, 对于立方结构来说, 它只存在 3 个独立弹性常数: C_{11} , C_{12} 和 C_{44} . 我们施加体积应变: $\varepsilon_1 = (\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0)$ 来计算 $3(C_{11} + 2C_{12})/2$, 施加正交应变: $\varepsilon_2 = (0, 0, \delta^2(4 - \delta^2)^{-1}, 0, 0, \delta)$ 来计算 $C_{44}/2$ 和施加四方应变: $\varepsilon_3 = (\delta, \delta, (1 + \delta)^{-2} - 1, 0, 0, 0)$ 来计算 $3(C_{11} - C_{12})$. 对于每个应变对应的应变幅度 δ 范围为 -0.012 到 0.012 步长为 0.003. 本文计算得到的弹性常数如表 2 所示.

3 计算结果与讨论

3.1 立方顺磁结构弹性常数及其稳定性

由表 1 可知, MnPd 立方顺磁相理论计算得到的平衡晶格参数为 2.998 Å, 与实验值 3.15 Å 相比, 误差在可接受范围内 (4.8%).

晶体的弹性表示其产生应变后恢复原始形状的能力. 因此, 弹性行为在理解晶体结构稳定性时具有重要的作用^[11]. 根据胡克定律, 在应变很小的情况下, 体系的内能与应变的大小存在二次

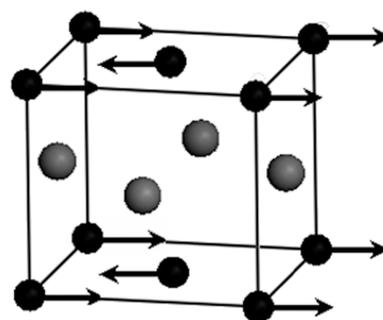


图 1 MnPd 反铁磁四方相的结构, 黑色球代表 Mn 原子, 灰色球代表 Pd 原子, 箭头代表磁矩方向

表 1 MnPd 各个相的平衡晶格参数 (单位: Å) 和相应稳定能量 (单位: eV) 的比较

晶体结构		空间群	a	c	ΔE
立方顺磁	本文结果	$Pm3m$	2.998	2.998	0.865
立方顺磁	实验值 [7]	$Pm3m$	3.15	3.15	—
四方顺磁	$c/a = 0.82$	$P4/mmm$	3.199	2.634	0.732
四方顺磁	$c/a = 1.45$	$P4/mmm$	2.630	3.807	0.617
四方顺磁	其他理论值 ^[10]	$P4/mmm$	2.600	3.900	—
四方反铁磁	本文结果	$P4/mmm$	3.992	3.694	0.00
四方反铁磁	实验值 [7]	$P4/mmm$	4.072	3.580	—

表 2 计算得到的 MnPd 立方和四方结构的弹性常数的值 (单位: GPa)

晶体结构	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C'
立方顺磁	104.2	252.4	—	—	124.8	—	-74.1
$c/a = 0.82$	158.3	292.9	141.1	395.5	112.5	155.2	-67.3
$c/a = 1.45$	388.4	111.9	161.3	315.7	148.2	68.8	138.3
反铁磁四方	204.7	85.4	118.5	220.8	104.9	91.2	59.7

根据立方结构晶体的弹性稳定性准则^[11]: $(C_{11}+2C_{12}) > 0, C_{44} > 0, C_{11} > 0$ 和 $(C_{11}-C_{12}) > 0$. 可知, 计算得到的立方结构的弹性常数不满足 $(C_{11} - C_{12}) > 0$ 稳定性条件, 表明立方晶格在施加了四方应变后, 结构不稳定, 将发生结构相变. 这我们可以通过进一步分析立方结构在施加了三个应变后, 体系能量的变化来理解. 图 2(a), (b) 和 (c) 分别为施加了体积, 正交和四方应变后, 立方结构体系能量随应变幅度的变化关系.

图中应变幅度 $\delta = 0$ 对应立方结构, 可以看出体积 (图 2(a)) 和正交 (图 2(b)) 应变都将使立方体系能量升高, 根据能量越低, 结构越稳定, 所以体系在这两个应变下是稳定的, 反观图 2(c), 在四方应变下, 立方体系能量随应变幅度的增加而降低, 说明体系在这种应变模式下是不稳定的, 将会从立方结构向下一个能量更低, 更稳定的结构转

变. 我们继续增大四方应变的幅度, 如图 2(d) 所示, 发现体系能量并不是一直降低, 而是在某些应变幅度出现极小值, 之后能量又升高. 从图 2(d) 中可以看出能量随应变幅度的变化出现两个局域极小值, 容易想到在四方应变下立方结构有可能转变成这两个能量点对应的结构. 我们通过对这两个结构进行结构优化, 得到它们的平衡晶格参数和稳定能量, 如表 1 所示. 通过和其他理论计算结果^[10] 进行对比 (实验只观察到结构, 没给出结构数据), 我们发现 $c/a = 1.45$ 的四方结构和其他理论值 ($c/a = 1.50$) 符合得很好, 而且 $c/a = 1.45$ 四方结构比 $c/a = 0.82$ 四方结构能量低 (低 0.115 eV/分子式), 如表 1 所示. 所以我们得出立方顺磁结构会相变成为 $c/a = 1.45$ 四方结构. 为了更进一步从弹性稳定性角度来证明我们的结论, 我们下面来计算这两个四方结构的弹性常数来考查他们的弹性稳定性.

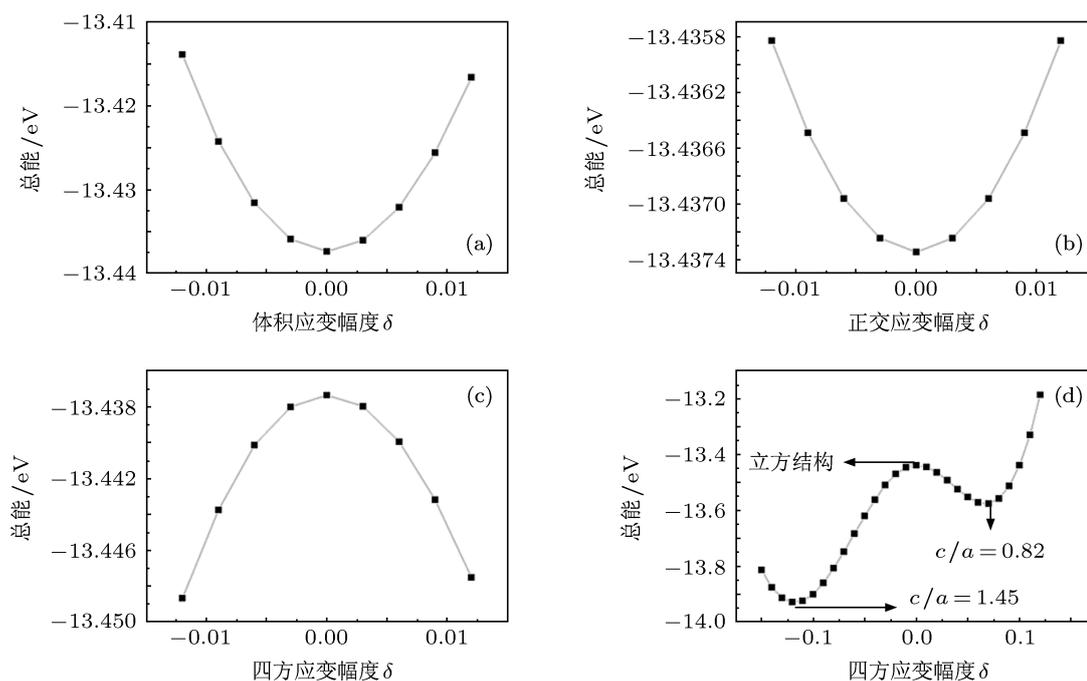


图 2 立方体系能量随应变幅度的变化关系

3.2 四方结构弹性及其稳定性

我们同样可以通过对四方平衡晶格结构施加微小应变来计算其能量的改变量, 从而得到其弹性常数. 对于四方结构来说, 它存在 6 个独立弹性常数: $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$ 和 C_{66} . 我

们通过施加六个应变模式: $\varepsilon_1 = (\delta, 0, 0, 0, 0, 0), \varepsilon_2 = (0, 0, \delta, 0, 0, 0), \varepsilon_3 = (0, 0, 0, 2\delta, 0, 0), \varepsilon_4 = (2\delta, -\delta, -\delta, 0, 0, 0), \varepsilon_5 = (-\delta, -\delta, 2\delta, 0, 0, 0)$ 和 $\varepsilon_6 = (\delta, \delta, -2\delta, 0, 0, 2\delta)$ 分别来计算 $C_{11}/2, C_{33}/2, 2C_{44}, (5C_{11} - 4C_{12} - 2C_{13} + C_{33})/2, (C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33})$ 和 $(C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33} + 2C_{66})$. 对

于每个应变对应的应变幅度 δ 范围为 -0.012 到 0.012 步长为 0.003 . 本文计算得到的弹性常数如表 2 所示. 根据四方结构晶体的弹性稳定性准则^[11]: $(C_{11} - C_{12}) > 0$, $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$, $(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{33} > 0$, $C_{44} > 0$ 和 $C_{66} > 0$. 可知, 计算得到的四方结构 ($c/a = 1.45$) 的弹性常数满足四方结构的弹性常数稳定性条件, 说明这个结构是弹性稳定的. 而计算得到的四方结构 ($c/a = 0.82$) 的弹性常数不满足 $(C_{11} - C_{12}) > 0$ 稳定性条件, 表明其在施加了四方应变后, 结构不稳定, 还会发生结构相变. 这从弹性稳定性方面, 排除了立方结构相变到 $c/a = 0.82$ 结构的可能性, 从而肯定了我们的结论.

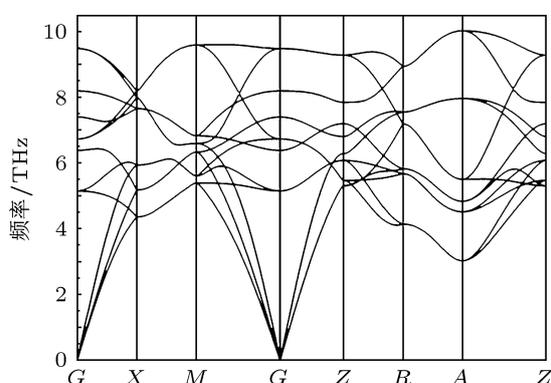


图 3 四方顺磁结构的声子谱图

为了进一步考查四方结构 ($c/a = 1.45$) 的动力学稳定性, 我们用超晶胞方法计算了其在整个布里渊区的声子谱, 如图 3 所示, 并没有发现有虚频出现, 从而说明其是动力学稳定的^[17]. 然而, 实验上观测到的 MnPd 低温稳定结构是反铁磁四方相^[7], 所以我们务必在计算过程中考虑它的磁性. 所得的顺磁体心四方结构 ($c/a = 1.45$): 空间群 $P4/mmm$, Mn 原子占据 $(0, 0, 0)$ 位, Pd 原子占据 $(0.5, 0.5, 0.5)$ 位, $a = b = 2.630 \text{ \AA}$, $c = 3.807 \text{ \AA}$. 考虑到进行反铁磁性计算时, 晶胞中至少需要两个磁性原子, 我们在原结构基础上重新选取晶胞, 取为 CuAu-I 型面心四方结构模型, $a = b = 3.7188 \text{ \AA}$, $c = 3.807 \text{ \AA}$, Mn 原子占据 $(0, 0, 0)$ 和 $(0.5, 0.5, 0)$ 位, Pd 原子占据 $(0.5, 0, 0.5)$ 和 $(0, 0.5, 0.5)$ 位, 结构模型如图 1 所示. 计算结果表明, 反铁磁四方相确实是比顺磁四方相能量更低 (低 0.617 eV/分子式), 如表 1 所示, 因此结构更稳定. 这是由于 Mn 原

子 d 轨道未填满, 即有未配对电子存在, 电子在分布和成键时就有可能在一定的温度时 (居里温度以下) 发生不同自旋的电子间的重新分布, 表现为占据在相近能级上的电子因分子场的开始起作用而发生能级分裂, 自旋向上的电子和向下的电子在能量尺度上分离开, 就是所谓的自旋劈裂. 而劈裂的过程是自发进行能量降低的, 劈裂的结果使参与成键 (同处成键态) 的电子有一部分进入反键态, 导致相应的键强的减弱和晶格常数的变化. 我们又继续计算反铁磁四方结构的弹性常数和声子谱来说明其弹性和动力学稳定性, 计算过程与顺磁四方结构一样, 这里不再重复, 弹性常数计算结果如表 2 所示, 可以看出其满足四方结构晶体的弹性稳定性准则, 说明其弹性稳定. 计算得到的反铁磁四方结构声子谱, 在整个布里渊区也没有虚频 (声子谱图不再列出), 说明其是动力学稳定的. 综上, 我们得出 MnPd 合金各个相的相变机理分为两步, 先发生结构相变从立方顺磁相到四方顺磁相, 再由磁性诱发相变为反铁磁四方结构.

3.3 德拜温度, 热容热力学性质

德拜温度 (Θ) 常用来区分固体的高温和低温区. 对于 $T > \Theta$, 所有模式具有 $k_B T$ 的能量, 对于 $T < \Theta$, 所有的高频模式失效. Θ 可以由平均声速度通过下式获得: $\Theta = (h/k_B)[(3n\rho N_A/4M\pi)^{1/3}\nu_m]$, 其中 $\nu_m = [(2/\nu_S^3 + 1/\nu_L^3)/3]^{-1/3}$, $\nu_L = [(B + 4G/3)/\rho]^{1/2}$, $\nu_S = (G/\rho)^{1/2}$ 式中 h 和 k_B 是普朗克和玻尔磁曼常数; n 是化合物中原子数目; N_A 是阿伏伽德罗常数; M 是化合物的摩尔质量; ν_m 是平均声速; ν_L 和 ν_S 分别是纵声速和横声速.

对于立方体系来说, 它的体模量 $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$, 剪切模量 $G = (G_V + G_R)/2$, 其中 $G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5$, $G_R = [5(C_{11} - C_{12})C_{44}]/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]$, G_V 和 G_R 分别是 Voigt, Reuss 剪切模量. 对于四方体系来说, 体模量 $B_V = (1/9)[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}]$, $G_V = (1/30)(M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66})$, $B_R = C^2/M$, $G_R = 15[(18B_V/C^2) + 6/(C_{11} - C_{12}) + (6/C_{44}) + 3/C_{66}]^{-1}$, $M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$, $C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2$. 杨氏模量 E 和泊松系数 ν ^[18-20] 可表述为: $E = 9BG/(3B + G)$,

$\nu = (3B - 2G)/[2(3B + G)]$. 理论计算得到的德拜温度 (Θ) 为 460 K, 与实验值 330 K^[7] 符合得较好, 从而也说明了我们的计算模型和相应理论结果的可靠性.

我们通过准谐近似和声子态密度^[21]来研究 MnPd 合金的热力学性质, $C_V = rk_B \int_0^\infty d\omega g(\omega) (h\omega/k_B T)^2 \exp(h\omega/k_B T)/[\exp(h\omega/k_B T) - 1]^2$, 其中 $g(\omega)$ 是每个原胞的声子态密度; r 为每个原胞的自由度数目; h 和 k_B 分别是普朗克和玻尔兹曼常数; ω 是声子频率, C_V 的范围为 0 到 rk_B . 我们理论计算得到的 MnPd 合金摩尔比热容随温度的变化如图 4 所示. 我们可以看到当温度小于德拜温度 (Θ) 460 K 时, 摩尔比热容遵循量子规律, 与热力

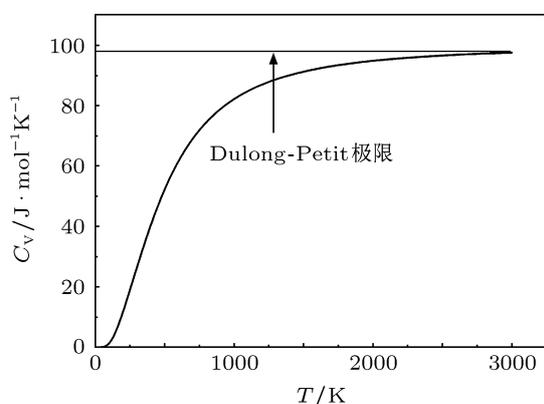


图 4 摩尔比热容随温度的变化

学温度的三次方成正比, 随着温度接近绝对零度而迅速趋近于零; 当温度远高于德拜温度时, 其摩尔比热容遵循经典规律, 既符合杜隆 - 玻替 (Dulong-Petit) 定律, 是一个与构成固体的物质无关的常量.

4 结论

基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了 MnPd 各个结构的相变机制. 弹性计算结果表明顺磁立方相弹性不稳定, 会相变转化为两个 ($c/a = 1.45$ 和 $c/a = 0.82$) 可能的顺磁四方结构, 通过对比这两个可能存在结构的能量, 考察这两个结构的弹性常数, 以及他们与其他小组的理论计算值进行对比, 我们最终确定立方顺磁结构将相变到 $c/a = 1.45$ 的四方结构. 然而实验上还观察到另外一个能量更低的反铁磁四方结构. 我们继续通过考虑磁性, 从理论上肯定了反铁磁四方相为 MnPd 合金的低温稳定结构, 从而最终确定了 MnPd 的相变为两步, 先从立方顺磁相发生结构相变成为顺磁四方相, 再由磁性诱发相变为反铁磁四方结构. 通过准谐近似, 我们预测出了 MnPd 合金德拜温度, 比热容等热力学性质, 为更好地提高其应用价值提供了理论依据.

- [1] Luo L J, Zhong C G, Jiang X F, Fang J H, Jiang Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 0521 (in Chinese) [罗礼进, 仲崇贵, 江学范, 方靖淮, 蒋青 2010 物理学报 **59** 0521]
- [2] Zhao J J, Shu D, Qi X, Liu E K, Zhu Wei, Feng L, Wang W H, Wu G H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 107103 (in Chinese) [赵晶晶, 舒迪, 祁欣, 刘恩克, 朱伟, 冯琳, 王文洪, 吴光恒 2011 物理学报 **60** 107103]
- [3] Zhao K, Zhang K, Wang J J, Yu J, Wu S X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 127101 (in Chinese) [赵昆, 张坤, 王家佳, 于金, 吴三械 2011 物理学报 **60** 127101]
- [4] Luo L J, Zhong C G, Fang J H, Zhao Y L, Zhou P X, Jiang X F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 127502 (in Chinese) [罗礼进, 仲崇贵, 方靖淮, 赵永林, 周朋霞, 江学范 2011 物理学报 **60** 127502]
- [5] Zhu W, Liu E K, Zhang C Z, Qin Y B, Luo H Z, Wang W H, Du Z W, Li J Q, Wu G H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 027502 (in Chinese) [朱伟, 刘恩克, 张常在, 秦元斌, 罗鸿志, 王文洪, 杜志伟, 李建奇, 吴光恒 2012 物理学报 **61** 027502]
- [6] Kren E, Solyom J 1966 *Phys. Lett.* **22** 273
- [7] Umetsu R Y, Fukamichi K, Sakuma A 2002 *J. Magn. Magn. Mater.* **239** 530
- [8] Kubota M, Ono K, Umetsu R Y, Akinaga H, Sakuma A, Fukamichi K 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 091911
- [9] Umetsu R Y, Mitsumata C, Sakuma A, Fukamichi K 2003 *J. Magn. Soc. Jpn.* **3** 59
- [10] Yamada H, Shimizu H, Yamamoto K, Uebayashi K 2006 *J. Alloys Compd.* **415** 31
- [11] Chen W Z, Li Q, Jiang Z Y, Zhang X D, Si L, Li L S, Wu R 2012 *Physica B* **407** 2748
- [12] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [13] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [15] Kresse G, Joubert D 1990 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [16] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [17] Chen W Z, Jiang Z Y, Si L, Li L S, Zhou B 2011 *Solid State Commun.* **151** 1433
- [18] Li X F, Peng W M, Shen X M, Ji G F, Zhao F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2660 (in Chinese) [李晓凤, 彭卫民, 申筱, 姬广富, 赵峰 2009 物理学报 **58** 2660]
- [19] Li X F, Liu Z L, Peng W M, Zhao A K 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 076501 (in Chinese) [李晓凤, 刘中利, 彭卫民, 赵阿可 2011 物

Ab initio calculation of phase transitions, elastic, and thermodynamic properties of MnPd alloys*

Zhang Wei¹⁾ Chen Wen-Zhou²⁾ Wang Jun-Fei²⁾
Zhang Xiao-Dong²⁾ Jiang Zhen-Yi²⁾†

1) (*School of Science, Xi'an University of Posts and Telecommunications, Xi'an 710121, China*)

2) (*Institute of Modern Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China*)

(Received 8 June 2012; revised manuscript received 6 July 2012)

Abstract

The phase transitions, elastic and thermodynamic properties of MnPd are investigated using first-principles calculations. The elastic constant calculations indicate that the paramagnetic cubic structure is unstable to external strain and the softening of $C_{11}-C_{12}$ triggers the paramagnetic cubic phase transformation. The paramagnetic tetragonal structure is mechanically and dynamically stable. When considering the magnetic property, a antiferromagnetic tetragonal structure is lower in energy than the paramagnetic tetragonal structure. So we can conclude that the structural behaviors of MnPd alloys change from paramagnetic cubic to paramagnetic tetragonal, and then to antiferromagnetic tetragonal structure. Moreover, we employ quasiharmonic approximation to calculate the heat capacity and the Debye temperature.

Keywords: elastic properties, thermodynamic properties, density functional theory

PACS: 62.20.D-, 74.25.Bt, 71.15.Mb

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10647008, 50971099), and the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (Grant No. 20096101110017), and Key Project of Natural Science Foundation of Shaanxi Province of China (No. 2010JZ002).